

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-235926

⑮ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成2年(1990)9月18日

C 08 G 65/28
C 08 L 71/02
C 10 M 107/34
// C 10 N 40:04

NQP
LQC

7921-4J
7921-4J
6779-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑰ 発明の名称 ポリエーテル、その製法およびその用途

⑱ 特 願 平2-31673

⑲ 出 願 平2(1990)2月14日

優先権主張 ⑳ 1989年2月15日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P 39 04 488.2

㉓ 発 明 者 ミヒヤエル・シュテール ドイツ連邦共和国、ゲルゼンキルヒエン、コペルニクス
ストラーセ、28

㉔ 発 明 者 ハインツ・ウエルネ ドイツ連邦共和国、ドルステン 21、イム・ゴルデン、45
ル・フオーゲス

㉕ 出 願 人 ヒュールス・アクチエ ドイツ連邦共和国、デー - 4370 マルル 1、パウル - パ
ンゲゼルシャフト ウマン - ストラーセ、1

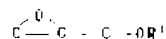
㉖ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明細書

1. 発明の名称 ポリエーテル、その製法およびその用途

2. 特許請求の範囲

1) テトラヒドロフランと式



(式中、R¹は炭素原子数 3~20のアルキル基を意味する。)

で表されるグリンジルエーテルとを、式 R²-OH (式中、R²は炭素原子数 8~24のアルキル基並びに環中炭素原子数 6~12のシクロアルキル基、または炭素原子数 4~36のヒドロキシアルキル基並びに環中炭素原子数 6~15のシクロアルカノール基を意味する。)で表されるアルカノールの存在下に重合することによって得られるポリエーテル。

2) 請求項 1に記載のポリエーテルを製造するに当たって、共重合を公知のように、分子量調整剤の存在下に、反応混合物を基剤として0.01~

5重量%の量の触媒としてのルイス酸によって-10℃~100℃の温度および圧力または高められた圧力のもとで実施することとを特徴とする、上記ポリエーテルの製造方法。

3) 請求項 1に記載のポリエーテルを潤滑剤として用いる方法。

4) 請求項 1に記載のポリエーテルを鉱油との混合物において用いる方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

本発明は、潤滑剤、特に駆動装置用潤滑剤として用いることのできる新規のポリエーテル並びにその製法に関する。

[従来技術]

潤滑剤としてまたは、鉱油をベースとする協用の潤滑油における添加物としてポリエーテルを用いることは公知である。従来技術並びに、一般にかゝる潤滑剤に対する要求はヨーロッパ特許第0,064,236号明細書に開示されている。鉱油の品質を評価する為の適当な特徴的値は、

粘度指数及びライヘルト(Reichert)炭耗計量器によって測定される摩擦係数である。この場合、品質的に高価値の潤滑剤は高い粘度——即ち粘度が全く温度に依存していないこと——並びに小さい摩擦係数によって示される。別の目安は鉱油との相溶性、疎水性、低い固化点および高い熱安定性である。

ヨーロッパ特許第0,064,236号明細書によれば、潤滑剤として使用できるポリエーテルはテトラヒドロフランと末端オキシラン類とを単一または二官能性ヒドロキシ化合物の存在下に共重合することによって得られる。そこで用いられるオキシラン類は、炭素原子数 8~26の長鎖の1,2-エポキシアルカンが適しており、このものは単独またはこれと低級アルキレンオキサイド成分、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよび／またはブチレンオキサイドとの混合状態で共重合モノマーとして用いられる。これらの長鎖の1,2-エポキシアルカンは、その一部分をネオアルカンカルボン酸

のグリシジルエステルに交換することもできる(実施例7参照)。確かに、この手段によって、グリシジルエステル成分を含んでいない(実施例1参照)、ポリエーテルと同じ分子量の比較物が示している様に、非常に悪い粘度/温度-挙動を示すポリエーテルが結果的に得られる。グリシジルーエーテルは1,2-エポキシアルカンの適切な代替物ではない。即ち、後者の物質群を用いることは、従ってヨーロッパ特許出願公開第0,064,236号明細書で要求される性質値にとつて十分であるべきポリエーテルを合成する為の本質であると思われる。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、良好な潤滑特性を示す新規のポリエーテルを提供することである。

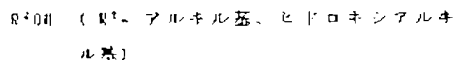
【発明の構成】

本発明者は驚くべきことに、テトラヒドロフランを式



- 3 -

で表されるグリシジルーエーテルを一般式



で表されるアルカノールの存在下に共重合した場合に、高価値のポリエーテル潤滑油が得られることを見出した。

従って、本発明の対象は、テトラヒドロフランと式



(式中、R¹は炭素原子数 3~20のアルキル基を意味する。)

で表されるグリシジルーエーテルとを、式 R²-OH (式中、R²は炭素原子数 8~24のアルキル基並びに環中炭素原子数 6~12のシクロアルキル基、または炭素原子数 4~36のヒドロキシアルキル基並びに環中炭素原子数 6~15のシクロアルカノール基を意味する。) で表されるアルカノールの存在下に重合することによって得られるポリエーテルである。

- 4 -

テトラヒドロフランとグリシジルーエーテルとの共重合は、これら成分を分子量調整剤として有効なアルカノールの存在下にルイス酸・触媒、例えば塩化アルミニウム、鉄(III)-塩化物、錫(IV)-塩化物、四塩化チタン、五塩化アンチモンおよび三州化砒素またはそれらの付加生成物のもとで反応させることによって、公知のように行うことができる(Angew.Chemie 72、第 927~934 頁(1960))。特に有利なルイス酸は系化触媒-ジエチルエーテラートである。

本発明の方法において、重合開始剤として用いるルイス酸は、反応混合物全体を基準として 0.01~5 重量% の量で使用する。

本発明の方法は一般式 -10~100 °C、殊に 0~80 °C、特に 20~60 °C の温度範囲で実施する。

本発明のポリエーテルを製造する為の本発明の方法は標準圧または比較的高い圧、特に標準圧のもとで実施することができる。

本発明に従って用いられる典型的なグリシジルーエーテルには、例えばn-ブチル-、n-ヘキシル-

ル、*n*-オクタール、*n*-デシル、*n*-ドデシル、*n*-テトラデシル、グリシジルエーテル並びに2-エチルヘキシル、2-プロピルヘプシル、およびイソ、トリデシル、グリシジルエーテルがある。特に有利に用いられるアルカノールには、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-テトラデカノール、1-ヘキサデカノール、1-オクタデカノール、1,6-シクロヘキサジメタノール、シクロオクタノール、シクロオクタジオール、シクロオクタジメタノールおよびシクロドデカノールがある。

グリシジルエーテルは工業的に豊富に使用できる原料から非常に容易に製造できる。例えば、エピクロヒドリンをアルカノール類と反応させることによって3-アルコキシ-1-クロロ-2-プロパノールとし、次いでアルカリ金属水酸化物の作用下に分子内の開環反応させて得られる。しかしながら使用されるグリシジルエーテルの製造方法は本発明の対象ではない。

- 7 -

HF:GE=1:40:15)。調整剤量を適切に選択することによって中位の粘度状態のポリエーテルも製造することができる。

本発明のポリエーテルは、性質を調整できるので、種々の摩擦用途分野に適している：即ち、動力学的流動体、ブレーキ液、金属加工用液、コンプレッサーおよび冷却装置のための潤滑剤、製紙、繊維、および合成樹脂工業において熱的腐食を受ける装置（例えばカレンダー装置）のための軸受、および駆動手錠用油。

本発明のポリエーテルは場合によっては熱伝達油としても適し得る。

適当な添加物、特に酸化、腐食、摩耗および泡立ちに対する添加物をポリエーテルに添加することによって特に高粘度の潤滑油が得られることは公知である。このことは本発明のポリエーテルに対しても同様当てはまる。適する添加物は、文献に含硫、または天然潤滑油の酸化、腐食、摩耗、および泡立安定性を改善する為に開示されている極めて沢山の公知の化合

本発明のポリエーテルの潤滑剤特性は、特定のグリシジルエーテルおよび、分子量調整剤として用いられるアルカノールを予め選択することによって並びにアルカノールとテトラヒドロフランおよびグリシジルエーテルとのモル比を変えることによって広い範囲で決めることができる。アルカノールとテトラヒドロフランおよびグリシジルエーテルとのモル比は、ポリエーテル油の意図する粘度状態次第で、確かに分子量、即ちポリエーテル分子当たりのモノマー単位の数に依存して1:5 ~ 1:200 の範囲で変動する。この場合、テトラヒドロフラン/グリシジルエーテル(HF/GE)-使用モル比が1:6~15:1、殊に1:3~8:1、特に1:1~5:1であるような組成が望ましい。低分子量の低粘度ポリエーテル油は勿論、分子量調整剤の割合を高く選択した場合のものである（例えばアルカノール:HF:GE=1:4:2）。高分子量のポリエーテル、即ち高粘度の油は、分子量調整剤の割合を低く選択した場合のものである（例えばアルカノール:HF:GE=1:40:15）。

- 8 -

物および物質から選択される(D.Klomanq, Schmierstoffe und verwante Produkte, Verlag Chemie, Weinheim 1982, 第81頁以降参照)。

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。しかしながら本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

実施例 1

4 g の*n*-デカノールと20 ml の水不溶テトラヒドロフランとの混合物を、2.2 ml の $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ と混合しそして45℃で1時間攪拌する。次いで12g の*n*-デカノール、180ml の水不溶テトラヒドロフランおよび60g の*n*-ブチルグリシジルエーテルより成る混合物をゆっくり滴加する。その際に55℃の温度を超えない。添加終了後に室温で64時間、後反応させる。後処理する為に反応混合物を、20 ml の水に3.8 g の Na_2CO_3 を溶解した溶液と室温で1時間攪拌し、次いで100℃のボトム温度および標準圧のもとで水および易揮発性成分を留去する。得られる残留物を蒸過または遠心分離によって生じた固体を分離

除去する。次にこの油を0.05 Torr の圧のもとで200℃に2時間加熱して、揮発性成分を除く。

収量:	135.0 g
分子量(浸透圧法):	1220
元素分析:	66.21% C
	11.44% H
	22.37% O
運動粘度 37.8℃で:	156.8 mm ² /s
98.9℃で:	24.1 mm ² /s
粘度指数:	198

実施例 2

40 ml の水不溶テトラヒドロフランおよび、
n-ドデカノールとn-テトラデカノールとの(3:1)混合物5gより成る溶液を、2.8 ml の BF₃・Et₂Oと混合しそして45℃で1時間攪拌する。次いで160mlの水不溶テトラヒドロフラン、120gのn-ブチルグリンジルエーテル並びに、n-ドデカノールとn-テトラデカノールとの混合物16gより成る混合物をゆっくり添加する。その際に55℃の温度を超えない。室温で20時間、後

特開平 2-235926(4)

反応させ、30 ml の水に4.6gのソーダを溶解した溶液を添加しそして実施例 1に従って後処理する。

収量:	230.4 g
分子量(浸透圧法):	1490
元素分析:	66.82% C
	11.21% H
	22.70% O
運動粘度 37.8℃で:	162.7 mm ² /s
98.9℃で:	32.3 mm ² /s
粘度指数:	245

実施例 3

40 ml の水不溶テトラヒドロフランにn-ドデカノールとn-テトラデカノールとの(3:1)混合物5gを溶解した溶液を、2.6mlのBF₃・Et₂Oと混合しそして45℃で1時間攪拌する。次いで160mlの水不溶テトラヒドロフラン、39gのn-ブチルグリンジルエーテルおよび16gのC₁₂/C₁₄-アルコールより成る混合物をゆっくり添加する。その際に55℃の温度を超えない。添加終了

- 1 1 -

後に、室温で20時間、後反応させ、この反応混合物を20 ml の水に3.3gのソーダを溶解した溶液と混合しそして実施例 1に従って後処理する。

収量:	100 g
分子量(浸透圧法):	1070
元素分析:	67.48% C
	11.52% H
	20.89% O
運動粘度 40℃で:	93.7 mm ² /s
100℃で:	16.6 mm ² /s
粘度指数:	131

実施例 4

10 ml の水不溶テトラヒドロフランにn-ドデカノールとn-テトラデカノールとの(3:1)混合物3.1gを溶解した溶液を、1.4mlのBF₃・Et₂Oと混合しそして室温で1時間攪拌する。次いで39.5gの上記アルコール混合物と103gのn-ブチルグリンジルエーテルより成る溶液を、温度が55℃を超えない様にゆっくり添加する。添加終了後に、室温で22時間攪拌し、次に20 ml の

- 1 2 -

水に2.3gのソーダを溶解した溶液を添加しそして実施例 1に従って後処理する。

収量:	118.6 g
分子量(浸透圧法):	370
元素分析:	67.28% C
	11.52% H
	21.35% O
運動粘度 40℃で:	49.3 mm ² /s
100℃で:	9.3 mm ² /s
粘度指数:	175

実施例 5

100mlの水不溶テトラヒドロフランにn-ヘキサデカノールとn-オクタデカノールとの(1:2)混合物13.0gを溶解した溶液を、3.2mlのBF₃・Et₂Oと混合しそして室温で1時間攪拌する。次いで95.6gのn-ブチルグリンジルエーテルと200mlの水不溶テトラヒドロフランとの溶液をゆっくり添加し、その際55℃の温度を超えない。添加終了後に、室温で68時間攪拌し、次に30 ml の水に5.3gのソーダを溶解した溶液を添

- 1 3 -

- 185 -

- 1 4 -

加しそして実施例 1 に従って後処理する。

収量:	258.6 g
分子量(浸透圧法):	1920
元素分析:	66.11% C
	11.19% H
	22.82% O
運動粘度 40℃で:	450.2 mm ² /s
100℃で:	32.3 mm ² /s
粘度指数:	256

実施例 6

25 ml の水不溶テトラヒドロフランに 10 g のテカノールを溶解した溶液に 1.8 ml の三弗化硼素・エーテラートを添加する。45℃で 1 時間攪拌し、次いで 83.0 g の n-デシルグリシジルエーテルと 125 ml の水不溶テトラヒドロフランとの混合物を、55℃の温度を超えないようにゆっくり滴加する。滴加終了後に、室温で 22 時間後反応させる。後処理する為、この反応混合物を、50 ml の水に 3.0 g のソーダを溶解した溶液と混合しそして実施例 1 に従って後処理する。

収量:	145 g
分子量(浸透圧法):	1650
元素分析:	70.65% C
	12.28% H
	17.62% O
運動粘度 40℃で:	173.1 mm ² /s
100℃で:	27.6 mm ² /s
粘度指数:	198

実施例 7

30 ml の水不溶テトラヒドロフランに 11.5 g の 1,5-シクロオクタンジメタノールを溶解した溶液に 2.4 ml の三弗化硼素・エーテラートを添加する。45℃で 1 時間攪拌し、次いで 65.0 g の n-ブチルグリシジルエーテルと 220 ml の水不溶テトラヒドロフランとの混合物を、55℃の温度を超えないようにゆっくり滴加する。滴加終了後に、室温で 22 時間後反応させる。後処理する為、この反応混合物を、90 ml の水に 4.0 g の Na₂CO₃ を溶解した溶液と混合しそして実施例 1 に従って後処理する。

- 15 -

収量:	150.2 g
分子量(浸透圧法):	1220
元素分析:	66.01% C
	11.21% H
	23.27% O
運動粘度 40℃で:	318.3 mm ² /s
100℃で:	42.5 mm ² /s
粘度指数:	188

本発明は特許請求の範囲に記載の新規のポリエーテル、その製造方法およびその用途に関するものであるが、実施の態様として以下を包含する:

- 1) アルカノールとテトラヒドロフランおよびグリシジルエーテルとの使用モル比が 1:5 ~ 1:20 である請求項 1 に記載のポリエーテル。
- 2) テトラヒドロフランとグリシジルエーテルとの使用モル比が 1:6 ~ 15:1 である請求項 1 に記載のポリエーテル。
- 3) テトラヒドロフランとグリシジルエーテルとの使用モル比が 1:3 ~ 8:1 である上記 2 に記載

- 16 -

のポリエーテル。

- 4) テトラヒドロフランとグリシジルエーテルとの使用モル比が 1:1 ~ 5:1 である上記 2 に記載のポリエーテル。
- 5) ポリエーテルを駆動装置用潤滑剤として用いる請求項 3 に記載の方法。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

- 17 -

- 187 -

- 18 -